

Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 34 [1–3]

Einkristallstruktur des Solvens-separierten Radikalionenpaares [9,9'-Bianthryl^{•-}][Na⁺(DME)₃]

Electron Transfer and Ion Pair Formation, 34 [1–3]

Single Crystal Structure of the Solvent-Separated Ion Pair

[9,9'-Bianthryl^{•-}][Na⁺(DME)₃]

Hans Bock^{a,*}, Andreas John^a, Christian Näther^a, Zdenek Havlas^b

^a Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt

^b Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften, Flemingovo Nam 2, CZ 16610 Prag, Tschechische Republik

Z. Naturforsch. **49b**, 1339–1347 (1994); eingegangen am 28. März 1994

One-Electron Reduction of 9,9'-Bianthryl. Solvent-Separated Radical Ion Pair, Optimally Solvated Sodium Cation, Single Crystal Structure

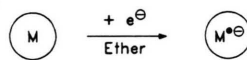
The one-electron transfer to large π -delocalized hydrocarbons provides an interesting possibility to crystallize solvent-separated ion-pair salts containing optimally solvated cations. Accordingly, the reduction of 9,9'-bianthryl in aprotic 1,2-dimethoxyethane (DME) solution at a sodium metal mirror allows to grow dark blue, brick-like crystals of its radical anion and threefold DME-solvated sodium cation. The structure of the radical anion is very similar to that recently published for the neutral molecule. According to AM1 enthalpy hypersurface calculations based on the structural data, the torsion angle between 60° and 120° is determined by the lattice packing and the negative charge is π -delocalized predominantly within only one anthracene subunit. The counter cation [Na⁺(DME)₃], reported only three times so far, shows a sixfold propeller-like coordination of approximate D₃ skeletal symmetry with contact distances Na⁺...O between 232 and 243 pm and angles \angle ONa⁺O varying between 69° and 159°. Due to the small repulsion between the chelating DME molecules, the isodesmically calculated Na⁺ solvation enthalpy is more negative than that of the analogous tetrahydrofuran complex [Na⁺(THF)₆] – as confirmed by the laboratory experience that salts of less stable anions are preferentially crystallized from a strongly cation solvating DME solution.

Ausgangspunkte: Kationen-Solvatation und die Redox-Eigenschaften von 9,9'-Bianthryl

Die Solvatation von Kationen beeinflusst bei zahlreichen Lösung-Reaktionen die vielfältigen Netzwerke aus Elektronentransfer-, Ionenpaarbildungs- oder Aggregations-Gleichgewichten und kann daher geo- bis biochemische Prozesse steuern [3]. Die Multiparameter-Zusammenhänge lassen sich vorteilhaft am Na⁺-Kation untersuchen, dessen geringer Ionenradius von 97 pm [4] und dessen hohe Solvatationsenthalpie von -390 kJ mol^{-1} [4] zusammen mit dem relativ niedrigen Reduktionspotential von Natriummetall, welches nur $E(\text{Na}/\text{Na}_{\text{aq}}^{\oplus}) = -2,71 \text{ V}$ [4] beträgt, zahllose Salze

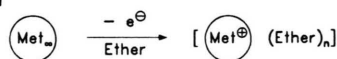
[5] und Verbindungen [6] mit beeindruckender Strukturvielfalt ermöglicht. Im Folgenden wird am Beispiel von Na⁺ über eine neue Methode berichtet [3], durch Einelektronen-Metallreduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe M in Lösungen verschiedenartiger Ether jeweils optimal Etherumhüllte Metall-Kationen gezielt darzustellen und die Lösungsmittel-getrennten π -Kohlenwasserstoff-anion-Salze $[\text{M}^{\ominus}][\text{Met}^{\oplus}(\text{Ether})_n]$ zu kristallisieren:

Redox-Halbsystem I



(1)

Redox-Halbsystem II



Ein für Umsetzungen (1) geeigneter π -Kohlenwasserstoff [3, 7–9] ist 9,9'-Bianthryl, in welchem

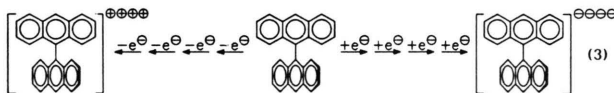
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h.c. mult. H. Bock.

nach Kristallstrukturbestimmung [10] zwei Anthracen- π -Systeme mit einem Torsionswinkel $\omega = 75^\circ$ oder 82° CC-verknüpft sind:



9,9'-Bianthryl weist TICT (Twisted Intramolecular Charge Transfer)-Zustände auf und eignet sich deswegen als Modell für das Reaktionszentrum im Photosystem [11, 12]. Des weiteren bildet es als Wirtsmolekül Einschlußverbindungen [14, 15], die unter anderem Konformere zu trennen erlauben [14].

Der ungewöhnlich breite Oxidations- [16] und Reduktions-Bereich [17] von 9,9'-Bianthryl er-



streckt sich von vierfacher Einelektronen-Reduktion – mit den in THF/0,1 m $\text{Na}^\oplus\text{B}^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ bei 0°C an Pt vs. Ag/AgCl gemessenen Halbstufen-Potentialen $E_{1/2}^{\text{I}} = -2,13\text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{II}} = -2,41\text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{III}} = -2,67\text{ V}$ und $E_{1/2}^{\text{IV}} = -2,79\text{ V}$ [17] – bis zur Oxidation der Titelverbindung zum Tetrakation – mit den in $\text{SO}_2/0,1\text{ m} (\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}^\oplus\text{PF}_6^\ominus$ bei -55°C an Pt. vs. Ag/AgCl gemessenen Potentialen $E_{1/2}^{\text{I}} = 1,27\text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{II}} = 1,48\text{ V}$, $E_{1/2}^{\text{III}} = 2,17\text{ V}$ und $E_{1/2}^{\text{IV}} = 2,35\text{ V}$ [16]. Außer dem Radikalanion [19] läßt sich ESR-spektroskopisch auch ein paramagnetisches Dianion mit einem Triplett-Biradikal-Grundzustand [21, 22] nachweisen. Das diamagnetische Tetraanion ist durch sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [20] charakterisiert worden. Aufgrund seiner achtstufigen Redoxvielfalt (3) eignet sich 9,9'-Bianthryl als Grundbaustein organischer Ferromagnete [21].

Die Diskussion der cyclovoltammetrischen [17, 21] und ESR-spektroskopischen [19, 22] Meßergebnisse (3) führt zu unterschiedlichen Annahmen über die Wechselwirkungen zwischen den beiden Anthracen-Untereinheiten und damit über die Redox-Abhängigkeit des Diederwinkels ω (2). Hauptziel der hier vorgestellten Untersuchungen ist es jedoch, nach dem allgemeinen Schema (1) das 9,9'-Bianthryl-Radikalanion mit weitgehend π -delokalierter negativer Ladung zu erzeugen, welches daher ein Solvens-separiertes Radikal-

ionenpaar mit einem optimal Ether-solvatisierten Na^\oplus -Gegenkation bilden sollte. Unter den gewählten Reduktionsbedingungen für 9,9'-Bianthryl in Dimethoxyethan(DME)-Lösung (vgl. Exp. Teil) kristallisieren tiefblaue Blöcke von $[\text{9,9'-Bianthryl}^\ominus][\text{Na}^\oplus(\text{DME})_3]$, dessen Einkristallstruktur im 150 K kalten Stickstoff-Strom bestimmt wird.

Strukturdiskussion

Das Kristallgitter von $[\text{9,9'-Bianthryl}^\ominus][\text{Na}^\oplus(\text{DME})_3]$ (Abb. 1) enthält isolierte Radikalanion-Stapel, in denen die $[\text{9,9'-Bianthryl}^\ominus]$ -Gerüste wie in literaturbekannten Einschlußverbindungen des Neutralmoleküls [14, 15] Kanäle bilden. In diesen Röhren sind dreifach Dimethoxyethan(DME)-solvatisierte Natrium-Gegenkationen übereinander angeordnet (Abb. 1).

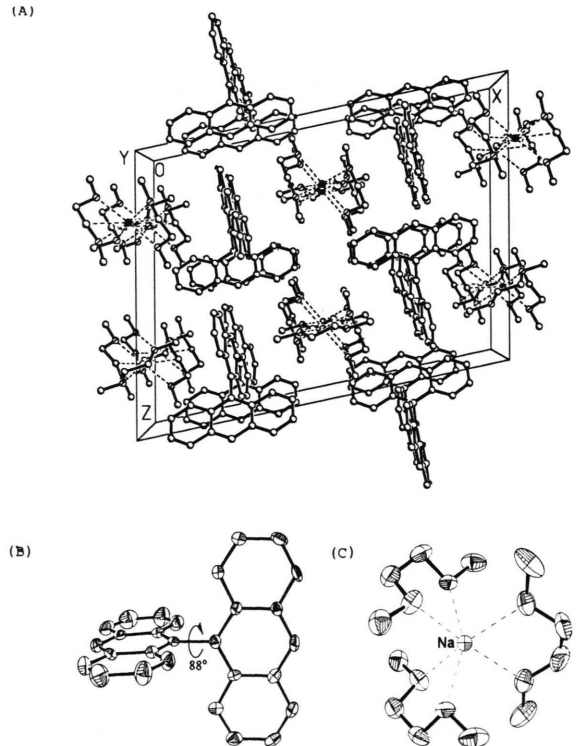
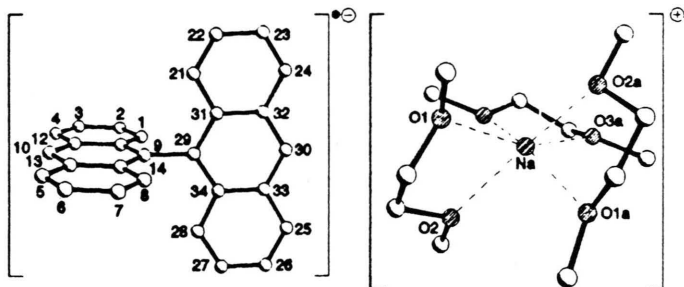


Abb. 1. Einkristallstruktur von $[\text{9,9'-Bianthryl}^\ominus][\text{Na}^\oplus(\text{DME})_3]$: (A) Einheitszelle (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$) entlang der y -Achse, (B) Struktur des 9,9'-Bianthryl-Radikalanions und (C) des dreifach DME-solvatisierten Na^\oplus -Kations (jeweils 50%-ige thermische Ellipsoide; Meßtemperatur 150 K).



Abstände

C(1)–C(2)	135,8(6)	C(1)–C(11)	142,5(6)
C(2)–C(3)	140,5(6)	C(3)–C(4)	135,2(6)
C(4)–C(12)	142,6(6)	C(10)–C(12)	138,7(6)
C(9)–C(11)	140,1(6)	C(11)–C(12)	143,6(6)
C(9)–C(29)	149,3(6)	C(21)–C(22)	138,9(6)
C(21)–C(31)	140,8(6)	C(22)–C(23)	138,1(8)
C(23)–C(24)	138,0(8)	C(24)–C(32)	141,7(6)
C(29)–C(34)	141,2(6)	C(30)–C(32)	140,6(7)
C(31)–C(32)	143,9(6)		
Na(1)–O(1)	241,6(4)	Na(1)–O(2)	234,4(3)
Na(1)–O(3)	238,6(4)	Na(2)–O(4)	232,1(3)
Na(2)–O(5)	243,1(4)	Na(2)–O(6)	235,5(4)

Winkel

C(2)–C(1)–C(11)	121,4(4)	C(1)–C(2)–C(3)	120,7(4)
C(2)–C(3)–C(4)	120,3(4)	C(3)–C(4)–C(12)	121,3(4)
C(11)–C(9)–C(14)	118,9(4)	C(11)–C(9)–C(29)	121,5(4)
C(14)–C(9)–C(29)	119,6(3)	C(12)–C(10)–C(13)	120,8(4)
C(1)–C(11)–C(9)	121,8(4)	C(1)–C(11)–C(12)	117,6(4)
C(9)–C(11)–C(12)	120,6(4)	C(4)–C(12)–C(10)	121,6(4)
C(4)–C(12)–C(11)	118,7(4)	C(10)–C(12)–C(11)	119,7(4)
C(22)–C(21)–C(31)	122,0(4)	C(21)–C(22)–C(23)	120,0(5)
C(22)–C(23)–C(24)	120,3(4)	C(23)–C(24)–C(32)	121,3(4)
C(9)–C(29)–C(31)	118,9(4)	C(9)–C(29)–C(34)	120,6(3)
C(31)–C(29)–C(34)	120,5(4)	C(32)–C(30)–C(33)	122,1(4)
C(21)–C(31)–C(29)	122,7(4)	C(21)–C(31)–C(32)	117,6(4)
C(29)–C(31)–C(32)	119,6(4)	C(24)–C(32)–C(30)	122,4(4)
C(24)–C(32)–C(31)	118,7(4)	C(30)–C(32)–C(31)	118,9(4)
O(1)–Na(1)–O(2)	70,6(1)	O(1)–Na(1)–O(3)	98,8(1)
O(2)–Na(1)–O(3)	83,2(1)	O(1)–Na(1)–O(1A)	97,6(2)
O(2)–Na(1)–O(1A)	90,3(1)	O(3)–Na(1)–O(1A)	159,3(1)
O(2)–Na(1)–O(2A)	151,3(2)	O(2)–Na(1)–O(3A)	121,8(1)
O(3)–Na(1)–O(3A)	68,7(2)	O(4)–Na(2)–O(5)	71,2(1)
O(4)–Na(2)–O(6)	103,4(1)	O(5)–Na(2)–O(6)	165,3(1)
O(4)–Na(2)–O(4A)	154,1(2)	O(5)–Na(2)–O(4A)	91,7(1)
O(6)–Na(2)–O(4A)	97,6(1)	O(6)–Na(2)–O(5A)	95,0(1)
O(5)–Na(2)–O(5A)	98,7(2)	O(6)–Na(2)–O(6A)	71,8(2)

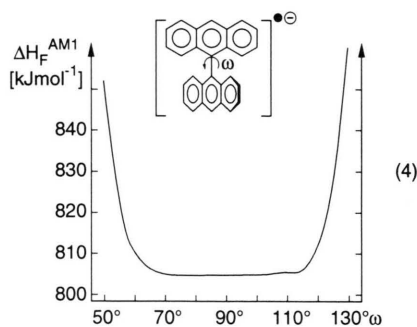
Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in [9,9'-Bianthryl[⊖]][Na[⊕](DME)₃].

Die Dimensionen der Gitter-Kanäle (Abb. 1: A), welche durch die Abstände zwischen den zueinander nahezu senkrecht angeordneten Anthracen-Ebenen bestimmt werden, betragen etwa 800×1150 pm. In der Benzol-Einschlußverbindung von 9,9'-Bianthryl [15] weist der Wirtsmolekül-Kä-

fig in zwei Richtungen die vergleichbaren Ausmaße 650×700×1200 pm auf. Mit α -Ionon kristallisiert demgegenüber ein Clathrat, welches jeweils zwei Gastmoleküle in den variablen und daher mit 1100×1200 pm deutlich größeren Kanälen des 9,9'-Bianthryl-Wirtsgitters eingeschlossen enthält [14].

Die entlang der Kanäle gestapelten 9,9'-Bianthryl-Radikalanionen (Abb. 1: B) zeigen zwischen ihren beiden Anthracen-Ebenen Diederwinkel $\omega = 88^\circ$. Vergleichbare Verdrillungen werden mit $\omega = 88^\circ$ [14] oder 86° [15] in ungeladenen Einschluß-Verbindungen beobachtet, in denen neutrale Gastmoleküle wie α -Ionen [14] oder Benzol [15] die Gegenkationen $[\text{Na}^\oplus(\text{DME})_3]$ ersetzen. Im Einschluß-freien Gitter von 9,9'-Bianthryl sind die Anthracen-Hälften der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit nur um 75° und 82° gegeneinander gedreht [10]. Bei Diederwinkeln nahe 90° sollten π -Wechselwirkungen zwischen den Anthracen-Untereinheiten nach Störung 2. Ordnung $\beta = \beta_0 \cos^2 \omega$ [23] vernachlässigbar klein sein.

Die Verdrillung der Radikalanion-Hälften in eine π -wechselwirkungsfreie Anordnung mit $\omega \sim 90^\circ$ kann zwei Ursachen haben: Die Abstoßung der einander auf den Ringinnenseiten gegenüber liegenden HC-Bindungen, deren van der Waals-Radien $r_{\text{H}}^{\text{vdW}} = 120 \text{ pm}$ [9] bei einem C-C-Abstand von 150 pm prohibitiv überlappen würden [9, 24, 25] oder die durch eine Vielzahl von Einschlußverbindungen in ihren Wirtskanälen [14, 15] dokumentierte energetisch günstige Gitterpackung [7]. Zur Klärung wird eine AM1-Enthalpiehyperfläche in Funktion des Diederwinkels ω ausgehend von den Kristallstruktur-Koordinaten des 9,9'-Bianthryl-Radikalanions (Tab. I) berechnet:



Wie ersichtlich, erfordert eine Verdrillung zwischen etwa 60° und 120° eine vernachlässigbar geringe Energie, die Barriere wird zu $\Delta \Delta H_f^{\text{AM1}} \approx 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgeschätzt. In diesem Winkelbereich sollte der Diederwinkel ω zwischen den Anthracen-Hälften daher packungsbestimmt sein – im Radikalanion-Gitter durch die in die Kanäle eingelagerten $[\text{Na}^\oplus(\text{DME})_3]$ -Kationen und bei Ein-

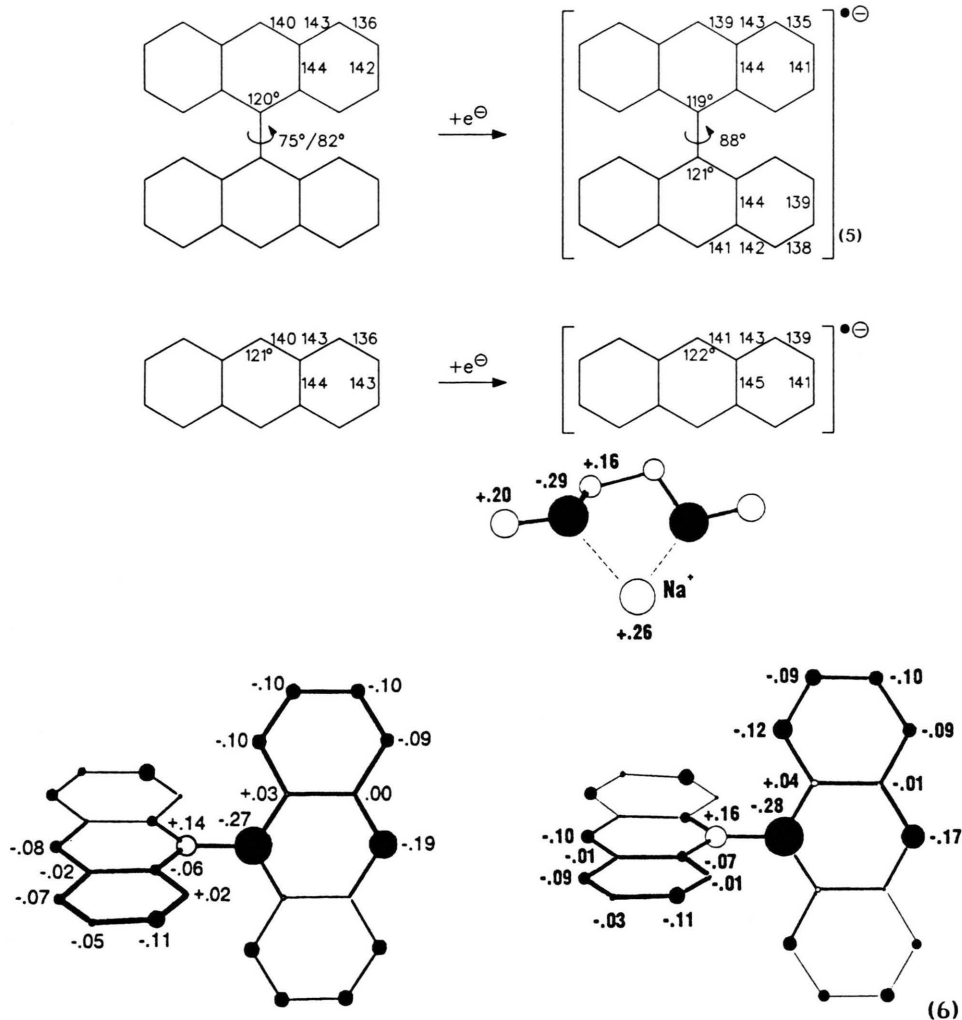
schlußverbindungen durch die aufgenommenen Gastmoleküle. Für ungeladenes 9,9'-Bianthryl sagt eine MM2-Kraftfeld-Rechnung mehrere lokale Minima bei Verdrillungswinkeln von 70° bis 110° voraus, welche sich um maximal $3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ unterscheiden [13], und die Barriere des Doppelminimum-Potentials ($71^\circ/109^\circ$) im ersten angeregten Singulett-Zustand beträgt $\leq 1,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ [11].

Die Strukturänderungen bei der Einelektronen-Reduktion von 9,9'-Bianthryl [10] zu seinem Radikalanion (Tab. I) werden bei Vergleich mit den Kristallstrukturen der Untereinheiten Anthracen [26] und seines Radikalanions im Salz $[\text{Anthracen}^\ominus][\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_3]^\oplus$ [27] verdeutlicht.

Die Strukturunterschiede bei Einelektroneneinlagerung in Anthracen zu seinem Radikalanion sind wegen dessen weitgehender Ladungsdelokalisation mit Ausnahme der durch $\Delta d_{\text{CC}} = \pm 3 \text{ pm}$ stärker ausgeglichenen Ringaußenbindungen nur gering. Diese legen jedoch nahe, daß in $[\text{9,9'-Bianthryl}^\ominus]$ eine Anthracen- mit einer Anthracen-Radikalanion-Untereinheit verknüpft und die negative Ladung somit weitgehend in einer der angenehert orthogonalen Molekülhälften lokalisiert sein könnte. Diese Annahme wird von MNDO-open shell-Ladungsordnungen für das 9,9'-Bianthryl-Radikalanion-Salz ausgehend von dessen Strukturparametern (Tab. I) und mit den Na^\oplus -Parametern [28] gestützt.

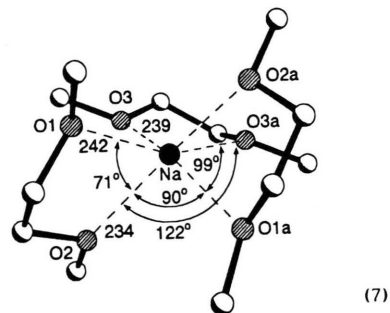
Die für das Radikalanion ohne Gegenkation berechnete Verteilung der negativen Ladung (6: A, ohne H-Zentren) überwiegt in der mit δ^\ominus gekennzeichneten Anthracen-Untereinheit im Verhältnis 2,6:1 und bleibt für das solvens-getrennte Ionenpaar (6: B, ohne H-Zentren) noch 2,4:1. Die negative Ladung ist daher übereinstimmend mit der Strukturdiskussion (5) bevorzugt in einer Radikalanion-Hälfte lokalisiert. Bei detaillierter Betrachtung einzelner Zentren fällt ins Auge: Die zentrale und 149 pm lange Einfachbindung C9–C29 (Tab. I) ist erheblich polarisiert, die kurzen peripheren Ringbindungen finden sich zwischen negativ geladenen Zentren und im Gegenkation $[\text{Na}^\oplus(\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3]$ tragen außer Na^\oplus auch die C-Zentren positive Teilladungen.

Eine Recherche in der Cambridge-Structural-Database (März 1994) ergibt überraschend, daß dreifach DME-solvatisierte Na^\oplus -Kationen erst dreimal [3, 8, 29] strukturbestimmt worden sind. Im Kristallgitter von $[\text{9,9'-Bianthryl}^\ominus][\text{Na}^\oplus(\text{DME})_3]$



(Abb. 1: A) befinden sich zwei unabhängige Natrium-Kationen jeweils auf speziellen Lagen. Die Kontaktabstände $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$ variieren nur zwischen 232 und 243 pm, die Winkel $\angle \text{ONa}^{\oplus} \text{O}$ dagegen zwischen 69° und 159° (Tab. I). Die Na^{\oplus} -Koordinationsphäre mit sechs Na^{\oplus} -Kontakten weist D_3 -Gerüstsymmetrie auf und läßt sich daher als „propellerartig“ kennzeichnen (Abb. 1: C). Aus einem weiteren Blickwinkel wird insbesondere die sterisch zwanglose Anordnung der drei Dimethoxyethan-Chelatliganden deutlich.

Im Gegensatz zum ausgedehnten Winkelbereich $\Delta \angle \text{ONa}^{\oplus} \text{O} = 159^\circ - 69^\circ = 90^\circ$ (!) ist die Streuung der Winkel $\angle \text{CONa}^{\oplus}$ mit einer Standardabweichung von 7° um den Mittelwert von 118° relativ gering.



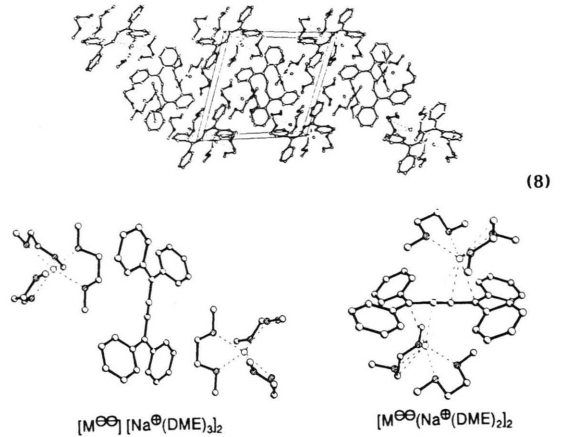
Die Öffnung der DME-Chelatzange $\text{H}_3\text{CO}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ mit zunehmenden Diederwinkel $\omega(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)$ findet sich in [30] diskutiert; die Na^{\oplus} -Solvatation durch verschiedenartige Ether [3, 8, 31, 32] nachstehend.

Na⁺-Solvatation durch Ether

In Alkalimetall-Reduktionen (1) wie der hier vorgestellten von 9,9'-Bianthryl (Abb. 1) spielt die Kationen-Solvatation stets eine entscheidende Rolle. Energetisch günstig sind die Alkalimetallkation-Kontakte zu Sauerstoff-Zentren (Abb. 2), welche häufig zu optimaler Solvatation mit hoher Koordinationszahl führen.

Übliche Koordinationszahlen wie 6 für Na⁺ oder 4 für Li⁺ [4, 5] können bei der Kationen-Solvatation mit geeigneten Ethern leicht überschritten werden: So erreichen Na⁺-Kationen im Triglyme-Komplex [3] insgesamt achtfache Koordination oder Li⁺-Kationen im DME-Komplex [31] [Li⁺(ROH₂CCH₂OR)₃] (Abb. 2: 6) insgesamt sechsfache Komplexierung. Die Ethersauerstoff-Koordination kann wie das Beispiel Tetraphenylbutadien-Dinatrium-Dimethoxyethan [8] mit seinen 1:1-stöchiometrisch kristallisierenden Schichten der solvensumhüllten Kontaktionentripel [M[⊖](Na⁺(DME)₂)₂] und der solvensgetrennten Iontripel [M[⊖]][Na⁺(DME)₃]₂ belegt, mit der

Metallkation-Komplexierung an π-Kohlenwasserstoff-Dianionen konkurrieren:



Mit dem Ziel, die beobachteten mikroskopischen Solvatationseffekte ausgehend von den Einkristall-Strukturdaten (Abb. 2) quantenchemisch zu rationalisieren, sind quasi-isodesmische Berechnungen von MNDO-Bildungsenthalpien sowohl für die Solvat-Komplexe [Met⁺(O_nR₂)_m] als auch – nach fiktiver Herausnahme des Kations

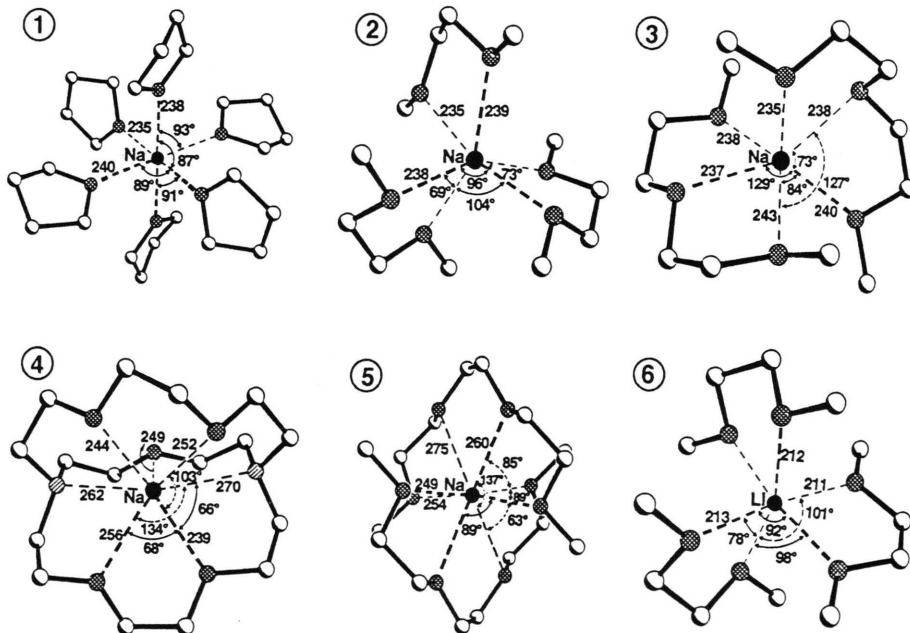
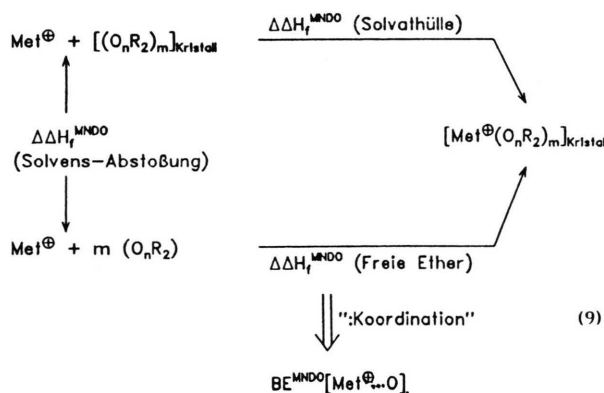


Abb. 2. Einkristallstrukturen verschiedenartig Ether-solvatisierter Na⁺- und Li⁺-Gegenkationen in solvensgetrennten (Radikal)anion-Salzen ungesättigter Kohlenwasserstoffe (alle Bindungsabstände in pm und alle Winkel in °): ① Hexakis(tetrahydrofuran)natrium, ② Tris(dimethoxyethan)natrium, ③ Bis(diglyme)natrium, ④ (2.2.1-Kryptand)natrium, ⑤ Bis(triglyme)natrium und ⑥ Tris(dimethoxyethan)lithium.

Met^{\oplus} – für die hinterbleibende Solvathülle unveränderter Anordnung nach folgendem Schema durchgeführt worden [3, 7, 31]:



Hierbei liefert die Herausnahme des Kations Met^{\oplus} aus dem Solvatkomplex $[\text{Met}^{\oplus}(\text{O}_n\text{R}_2)_m]$ die Bildungsenthalpiendifferenz $\Delta\Delta H_f^{\text{MND O}}$ (Solvathülle) und seine Zerlegung in die einzelnen Ether $\Delta\Delta H_f^{\text{MND O}}$ (Freie Ether); Subtraktion beider ergibt $\Delta\Delta H_f^{\text{MND O}}$ (Solvens-Abstoßung). Die mittlere Bindungsenergie $\text{BE}^{\text{MND O}}[\text{Met}^{\oplus}\dots\text{O}]$ im Solvatkomplex läßt sich durch $\Delta\Delta H_f^{\text{MND O}}$ (Freie Ether); Koordinationszahl n_{Koord} annähern. Stellvertretend für die bestimmten Kationensolvat-Strukturen (Abb. 2) seien hier lediglich die Ergebnisse für DME- und THF-Komplexe von Na^{\oplus} und Li^{\oplus} ausgewählt.

Wie ersichtlich, werden die Kationensolvatationsenthalpien entscheidend sowohl von der Kationengröße als auch von den abstoßenden Wechselwirkungen innerhalb der Solvathülle beeinflusst: So sinkt die mittlere Bindungsenergie im Solvatkomplex $[\text{Li}^{\oplus}(\text{DME})_3]$ des mit einem Radius von nur 68 pm wesentlich kleineren Li^{\oplus} gegenüber Na^{\oplus} mit 97 pm in $[\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})_3]$ wegen der stärkeren Abstoßung zwischen den umhüllenden Dimethoxyethan (DME)-Molekülen auf weniger als die Hälfte ab. Bei konstanter Koordinationszahl 6 wird das Na^{\oplus} von drei Molekülen Dimethoxyethan energetisch günstiger solvatisiert als von

sechs Molekülen Tetrahydrofuran. Diese semiempirischen Resultate sind in Einklang mit der Laborerfahrung, daß Salze energetisch ungünstiger Anionen vorteilhaft aus Lösungen in stark Kationen-solvatisierenden Molekülen kristallisiert werden sollten.

Allgemein finden sich zur Kationen-Solvatation in der Literatur umfangreiche, überwiegend allerdings meist makroskopisch-thermodynamische Angaben. Zu den mikroskopischen, bindungsorientierten Aspekten können Einkristallstrukturdaten von quantenchemischen Berechnungen der Gitterbausteine bis zu im Angelsächsischen mit „serendipity“ bezeichneten Entdeckungen wie der gemeinsamen 1:1-stöchiometrischen Auskristallisation von Tetraphenylbutadien-Dinatrium aus Dimethoxyethan(DME)-Lösung als solvensumhülltes Kontaktionentripel $[\text{M}^{\ominus\ominus}(\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})_2)_2]$ und als solvensgetrenntes Ionentripel $[\text{M}^{\ominus\ominus}][\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})_3]$ im gleichen Einkristall (8) neuartige und wichtige Facetten beitragen.

Experimenteller Teil

9,9'-Bianthryl [33] wird durch Umsetzung von 5,0 g (25,7 mmol) Anthron mit 20,0 g (168 mmol) Zinn in einer siedenden Mischung aus 50 ml Essigsäure und 20 ml rauchender Salzsäure hergestellt. Absaugen des entstandenen Niederschlages und Waschen mit Essigsäure, verd. HCl sowie Wasser ergibt 4 g Rohprodukt, welches nach Trocknen bei 10^{-4} mbar reines 9,9'-Bianthryl mit Schmp. 317–318 °C liefert (Lit. [34]: 312–314 °C). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 8,67 (s, 2H); 8,13 (d, 4H); 7,39–7,45 (m, 4H); 7,06–7,16 (m, 8H). – IR (KBr, cm^{-1}): 3030, 1505, 1430, 1310, 1300, 1005, 955, 905, 880, 855, 830, 780, 735, 725.

Dimethoxyethan wird zweimal je einen Tag über Natrium/Kalium-Legierung Rückfluß gekocht, unter Argon in ein ausgeheiztes Vorratsgefäß abdestilliert und bei 10^{-4} mbar entgast.

Züchtung der Einkristalle von [9,9'-Bianthryl $^{\ominus}$]-[Na $^{\oplus}$ (DME) $_3$]: 155 mg (0,44 mmol) 9,9'-Bianthryl in 20 ml DME werden mit einem Natrium-Spiegel, erzeugt aus 11 mg (0,48 mmol) Natrium bei

Met^{\oplus}	n_{Koord}	Ether	$\Delta\Delta H_f^{\text{MND O}}$ (Solvathülle)	(Solvens-Abstoßung)	(Freie Ether)	Be [$\text{Met}^{\oplus}\dots\text{O}$]
Na^{\oplus}	6	6 THF	-830	+243	-587	- 98
	6	3 DME	-771	+100	-671	-112
Li^{\oplus}	6	3 DME	-439	+189	-250	- 42

(10)

10^{-4} mbar, in Kontakt gebracht. Aus der entstehenden blauen Lösung kristallisiert innerhalb eines Tages das luft- und feuchtigkeitsempfindliche $[9,9'\text{-Bianthryl}^{\ominus}][\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})_3]$ in tiefblauen Blöcken.

Einkristallstruktur-Bestimmung von $[9,9'\text{-Bianthryl}^{\ominus}][\text{Na}^{\oplus}(\text{DME})_3]$: Kristallformat $0,1 \times 0,3 \times 0,5$ mm. $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Na} \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_3$ (M.W. = $647,8 \text{ g mol}^{-1}$). $a = 2322,4(3)$ pm, $b = 917,2(2)$ pm, $c = 1733,5(2)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 101,7^\circ(1)$, $V = 3615,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}}: 1,190 \text{ g cm}^{-3}$ (150 K), $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0,08 \text{ mm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $P2/c$, (Int. Tables Nr. 13). STOE-AED II-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 7471 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 45^\circ$, davon 2969 unabhängige mit $I > 1\sigma(I)$, Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 2969$, $N_p = 426$, $R = 0,079$, $R_w = 0,052$, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0,0003 F^2)$. Restelektronendichte: max. $0,42 \text{ e/\AA}^3$, min. $-0,37 \text{ e/\AA}^3$, GOF = 1,4089. Die C-, O- und Na-Lagen wurden anisotrop, die H-Atome geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell

verfeinert. Von einer Absorptionskorrektur wurde aufgrund des kleinen Absorptionskoeffizienten abgesehen. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Natrium-Kationen auf speziellen Lagen. Von den drei umgebenden Dimethoxyethan-Molekülen befindet sich eines auf und je eines um ein Inversionszentrum angeordnet.

MNDO-Berechnungen sind mit dem Programmpaket SCAMP IV/1 (Dr. T. Clark, Univ. Erlangen) auf einer Workstation IBM RISC 6000/320 durchgeführt worden. Die zweidimensionale Enthalpie-Hyperfläche (4) wurde ausgehend von der Kristallstruktur durch Variation des Torsionswinkels in 10° -Schritten berechnet*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58616, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] 33. Mitteilung: H. Bock, A. John, M. Kleine, C. Näther, J. W. Bats, Z. Naturforsch. **49b**, 529 (1994). Zugleich 51. Mitteilung über Strukturen ladungsgestörter Moleküle; 50. Mitteilung: H. Bock, Phosphorus, Sulfur, Silicon (1994), im Druck.
- [2] Teil der Dissertation, A. John, Universität Frankfurt (1994).
- [3] Kurzmitteilung: H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, Angew. Chem. **106**, 931 (1994); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **33**, 875 (1994) und zit. Lit.
- [4] N. Wiberg, Hollemann/Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin/New York (1984).
- [5] Vgl. A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5. Aufl., Oxford University Press (1987) und zit. Lit.
- [6] Vgl. C. Schade, P. von R. Schleyer, Adv. Organomet. Chem. **27**, 169 (1987) sowie auch W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *ibid.* **24**, 353 (1985) und jeweils zit. Lit.
- [7] H. Bock, A. John, C. Näther, Helv. Chim. Acta **77**, 41 (1994).
- [8] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, J. Am. Chem. Soc. **114**, 6907 (1992).
- [9] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H. F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, Angew. Chem. **104**, 564 (1992); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **31**, 560 (1992).
- [10] H. D. Becker, V. Langer, J. Sieler, Z. Kristall. **199**, 300 (1992).
- [11] Vgl. W. Rettig, Angew. Chem. **98**, 969 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **25**, 971 (1986) oder W. Rettig, A. Subaric-Leitis, C. Monte, A. Roggan, P. Zimmermann, J. Heinze, J. Chem. Phys. **93**, 4543 (1990).

- [12] S. Larsson, B. Källbring, *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Biol. Symp.* **17**, 189 (1990).
- [13] H. D. Becker, V. Langer, J. Sieler, H. C. Becker, *J. Org. Chem.* **57**, 1883 (1992).
- [14] T. Fujiwara, K. Tanaka, F. Toda, *Angew. Chem.* **102**, 688 (1990); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 662 (1990); vgl. auch F. Toda, *Top. Curr. Chem.* **140**, 43 (1987).
- [15] E. Weber, J. Ahrendt, M. Czugler, I. Csöreg, *Angew. Chem.* **98**, 719 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 746 (1986). [16] J. Heinze, M. Dietrich, J. Mortensen, *Angew. Chem.* **97**, 502 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 508 (1985).
- [17] J. Heinze, J. Mortensen, *J. Electroanal. Chem.* **175**, 333 (1984).
- [18] O. Hammerich, J. M. Sav'ant, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 938.
- [19] S. P. Solodovnikov, Y. B. Zaks, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1969**, 1375 sowie S. P. Solodovnikov, M. I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1973**, 471.
- [20] K. Müllen, W. Huber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 698.
- [21] K. Müllen, M. Baumgarten, U. Müller, A. Bohnen, *Angew. Chem.* **104**, 482 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 448 (1992).
- [22] M. Imamura, M. Hoshino, K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* **20**, 193 (1973).
- [23] Vgl. E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, 2. Aufl., S. 168f., Verlag Chemie, Weinheim (1978).
- [24] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **105**, 413 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 414 (1993); vgl. auch H. Bock, J. Meuret, C. Näther, K. Ruppert in *Organosilicon Chemistry – From Molecules to Materials* (Hrsg. N. Auner und J. Weis), S. 11 f., VCH Verlag, Weinheim (1974).
- [25] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, U. Krynitz, *Chem. Ber.* **127**, 55 (1994).
- [26] C. P. Brock, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **B46**, 795 (1990).
- [27] B. Bogdanovic, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Angew. Chem.* **97**, 972 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, (1985).
- [28] Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 449 (1992).
- [29] J. H. Noordik, H. M. Doesburg, P. A. J. Prick, *Acta Crystallogr.* **B37**, 1659 (1987).
- [30] H. Bock, K. Ruppert, *Inorg. Chem.* **31**, 5094 (1992).
- [31] H. Bock, *Acta Nova Leopoldina* **38**, 221 (1993).
- [32] H. Bock, *J. Liq. Cryst. Mol. Cryst.* **240**, 155 (1994).
- [33] F. Bell, D. H. Warning, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1949**, 267.
- [34] B. Bock, M. Kuhr, H. Musso, *Chem. Ber.* **109**, 1184 (1976).